

Veröffentlichungsnr. (Sek.): DE10156292  
 Veröffentlichungsdatum : 2003-05-28  
 Erfinder : ALTMAYER MARCO (DE); BARTSCH MICHAEL (DE); BAUMANN ROBERT (DE); HADERLEIN GERD (DE); JUNGKAMP TIM (DE); SIEGEL WOLFGANG (DE); KUNSMANN-KEITEL DAGMAR PASCA (DE)  
 Anmelder : BASF AG (DE)  
 Veröffentlichungsnummer : ☐ DE10156292  
 Aktenzeichen: (EPIDOS-INPADOC-normiert) DE20011056292 20011119  
 Prioritätsaktenzeichen: (EPIDOS-INPADOC-normiert) DE20011056292 20011119  
 Klassifikationssymbol (IPC) C07F9/48  
 Klassifikationssymbol (EC) : C07F9/48C4  
 Klassifikationssymbol (EC) : C07F9/48C4  
 Korrespondierende Patentschriften ☐ WO03044029

#### Bibliographische Daten

Method for the production of organodiphosphonites of formula (I)  $(R<1>-O)R<2>P(=O)(Z)O-P(=O)(R<2>)(O-R<1>)$ , where  $R<1>$  and  $R<2>$  independently = substituted or unsubstituted groups selected from the groups comprising aryl, heteroaryl, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> cycloalkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl and Z = a substituted or unsubstituted group selected from the groups comprising arylene, heteroarylene, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> cycloalkylenes or C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyls, by a) reaction of one mole of  $R<2>PCl_2$  with approximately one mole of  $R<1>OH$  in the absence of an organic base at a temperature in the range of from -25°C to 10°C, b) treatment of the product from step a) with at least one equivalent, based on one mole of  $R<2>PCl_2$ , of an organic base to give  $(R<1>-O)R<2>PCl$  and an essentially insoluble salt of the organic base with HCl, formed by reaction of  $R<1>OH$  with  $R<2>PCl_2$  at a temperature in the range of from -25°C to 10°C, c) reaction of  $(R<1>-O)R<2>PCl$  with approximately a half a mole, based on a mole of  $(R<1>-O)R<2>PCl$ , of a compound  $HO-Z-OH$ , whereby, if less than two base equivalents of organic base, based on a mole of  $R<2>PCl_2$ , are added in step b) then further organic base is added in amounts such that the amount of organic base added in the steps a), b) and c) is at least two base equivalents based on a mole of  $R<2>PCl_2$ , at a temperature in the range of from -25°C to 10°C.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 101 56 292 A 1

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 07 F 9/48

21 Aktenzeichen: 101 56 292.6  
22 Anmeldetag: 19. 11. 2001  
43 Offenlegungstag: 28. 5. 2003

DE 101 56 292 A 1

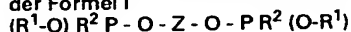
71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Bartsch, Michael, Dr., 67433 Neustadt, DE;  
Baumann, Robert, Dr., 68161 Mannheim, DE;  
Kunsmann-Keitel, Dagmar Pasca, 67117  
Limburgerhof, DE; Haderlein, Gerd, Dr., 64283  
Darmstadt, DE; Jungkamp, Tim, Dr., 69221  
Dossenheim, DE; Altmayer, Marco, Dr.rer.nat.,  
68199 Mannheim, DE; Siegel, Wolfgang, Dr., 67117  
Limburgerhof, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von Organodiphosphoniten

57 Verfahren zur Herstellung von Organodiphosphoniten  
der Formel I



mit

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander substituierte oder unsubstituierte Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aryl, Heteroaryl,  $C_4$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und

Z eine substituierte oder unsubstituierte Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Arylen, Heteroarylen,  $C_4$ - $C_8$ -Cycloalkylen oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen, durch

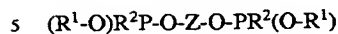
a) Umsetzung von einem Mol  $R^2 PCl_2$  mit etwa einem Mol  $R^1 OH$  in Abwesenheit einer organischen Base bei einer Temperatur im Bereich von  $-25^\circ C$  bis  $10^\circ C$ ,

b) Behandeln des in Schritt a) erhaltenen Produktes mit mindestens einem Basenäquivalent, bezogen auf ein Mol  $R^2 PCl_2$ , einer organischen Base unter Erhalt von  $(R^1-O)R^2 PCl$  und eines im wesentlichen unlöslichen Salzes der organischen Base mit HCl, das durch Reaktion von  $R^1 OH$  mit  $R^2 PCl_2$  gebildet wurde, bei einer Temperatur im Bereich von  $-25^\circ C$  bis  $10^\circ C$ ,

c) Umsetzung von  $(R^1-O)R^2 PCl$  mit etwa einem halben Mol, bezogen auf ein Mol  $(R^1-O)R^2 PCl$ , einer Verbindung  $HO-Z-OH$ , wobei man in dem Fall, in dem in Schritt b) weniger als zwei Basenäquivalente organische Base, bezogen auf ein Mol  $R^2 PCl_2$ , eingesetzt wurde, weitere organische Base in einer solchen Menge zugegeben wird, daß die Menge an organischer Base, die in den Schritten a), b) und c) eingesetzt wurde, mindestens zwei Basenäquivalente, bezogen auf...

DE 101 56 292 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organodiphosphoniten I der Formel



mit

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander substituierte oder unsubstituierte Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aryl, Heteroaryl,  $C_4$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und

10 Z eine substituierte oder unsubstituierte Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Arylen, Heteroarylen,  $C_4$ - $C_8$ -Cycloalkylen oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen, durch

- 15 a) Umsetzung von einem mol  $R^2PCl_2$  mit etwa einem mol  $R^1OH$  in Abwesenheit einer organischen Base, bei einer Temperatur im Bereich von  $-25^\circ C$  bis  $10^\circ C$ ,  
 b) Behandeln des in Schritt a) erhaltenen Produktes mit mindestens einem Basenäquivalent, bezogen auf ein mol  $R^2PCl_2$ , einer organischen Base unter Erhalt von  $(R^1-O)R^2P$  und eines im wesentlichen unlöslichen Salzes der organischen Base mit  $HCl$ , das durch Reaktion von  $R^1OH$  mit  $R^2PCl_2$  gebildet wurde, bei einer Temperatur im Bereich von  $-25^\circ C$  bis  $10^\circ C$ ,  
 20 c) Umsetzung von  $(R^1-O)R^2P$  mit etwa einem halben mol, bezogen auf ein mol  $(R^1-O)R^2P$ , einer Verbindung  $HO-Z-OH$ , wobei man in dem Fall, in dem in Schritt b) weniger als zwei Basenäquivalente organische Base, bezogen auf ein mol  $R^2PCl_2$ , eingesetzt wurde, weitere organische Base in einer solchen Menge zugegeben wird, daß die Menge an organischer Base, die in den Schritten a), b) und c) eingesetzt wurde, mindestens zwei Basenäquivalente, bezogen auf ein mol  $R^2PCl_2$ , beträgt, bei einer Temperatur im Bereich von  $-25^\circ C$  bis  $10^\circ C$ .

25 [0002] Organodiphosphonite der Formel I, sowie Katalysatorsysteme, die solche Organodiphosphonite enthalten, sind bekannt, beispielsweise aus WO 99/64155. Zur Herstellung solcher Organodiphosphonite der Formel I beschreibt WO 99/64155 die Umsetzung von  $R^2PCl_2$  mit einem mol  $R^1OH$ , und die nachfolgende Umsetzung des erhaltenen  $(R^1-O)R^2P$  mit einem halben mol, bezogen auf ein mol  $(R^1-O)R^2P$ , einer Verbindung  $HO-Z-OH$  bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis  $200^\circ C$ . Dabei sollte die Abspaltung des Halogenwasserstoffs im ersten Schritt bevorzugt rein thermisch erfolgen. Zudem sollen beide Schritte in Gegenwart einer Base durchgeführt werden können.

[0003] Dieser Syntheseweg kann zu der Bildung eines Produktes führen, das in erheblichem Umfang unerwünschte Nebenprodukte enthält, insbesondere unerwünschte Organophosphonite, wie  $(R^1-O)_2R^2P$  und  $R^2P(OZO)$ .

[0004] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, daß die Herstellung von 30 Organodiphosphoniten der Formel I in guter Ausbeute und hoher Selektivität auf einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

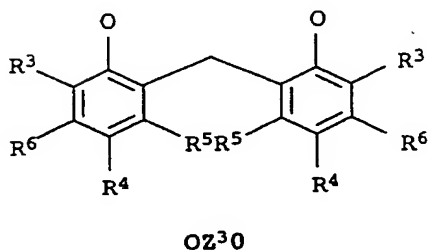
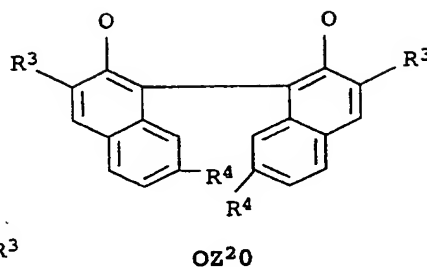
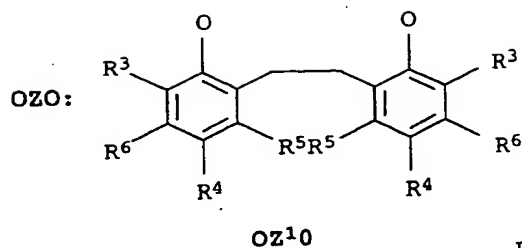
[0005] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

[0006] Erfindungsgemäß stellen  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander substituierte oder unsubstituierte Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aryl, Heteroaryl,  $C_4$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und Z eine substituierte oder 40 unsubstituierte Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Arylen, Heteroarylen,  $C_4$ - $C_8$ -Cycloalkylen oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen, dar. Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "Aryl" auf ein einwertiges organisches Radikal, das sich von einem aromatischen Kohlenwasserstoff ableitet, "Heteroaryl" auf ein einwertiges organisches Radikal, das sich von einem heterocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff ableitet, "Arylen" auf ein zweiwertiges organisches Radikal, das sich von einem aromatischen Kohlenwasserstoff ableitet, "Heteroarylen" auf ein zweiwertiges organisches Radikal, das sich von einem heterocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff ableitet, "Alkyl" und "Cycloalkyl" auf ein einwertiges organisches Radikal, das sich von einem gesättigten nichtcyclischen bzw. cyclischen Kohlenwasserstoff ableitet und "Alkylen" und "Cycloalkylen" auf ein zweiwertiges organisches Radikal, das sich von einem gesättigten nichtcyclischen bzw. cyclischen Kohlenwasserstoff ableitet.

[0007] In einer vorteilhaften Ausführungsform kommen als  $R^1$  substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, vorzugsweise 50 substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, besonders bevorzugt mit einer, zwei oder drei gleichen oder unterschiedlichen Alkylgruppen aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl ausgewählt substituiertes Phenyl, insbesondere 2-iso-Propyl-Phenyl, 2-iso-Propyl-4-Methyl-Phenyl, 2-iso-Propyl-5-Methyl-Phenyl, 2-tert-Butyl-Phenyl, 2-tert-Butyl-4-Methyl-Phenyl, 2-tert-Butyl-5-Methyl-Phenyl, 2-tert-Butyl-6-Methyl-Phenyl, 2,4-Di-tert-Butyl-Phenyl in Betracht.

55 [0008] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kommen als  $R^2$  substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, besonders bevorzugt unsubstituiertes oder mit eine, zwei oder drei gleichen oder unterschiedlichen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend Fluor, Chlor und Trifluormethyl ausgewählt substituiertes Phenyl, insbesondere Phenyl, 3-Fluor-Phenyl, 3,5-Di-Fluor-Phenyl, 4-Trifluormethyl-Phenyl, 3,5-Di-Trifluormethyl-Phenyl in Betracht.

60 [0009] Als Gruppe -O-Z-O- kommen vorteilhaft substituiertes oder unsubstituiertes 2,2'-Bisphenolat, 2,2'-Bisnaphtholat oder 2,2'- $C_1$ - $C_4$ -Alkylen-verbrücktes Bisphenolat in Betracht. Besonders bevorzugte Gruppen O-Z-O sind solche der Formeln



in denen die Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, darstellen.

[0010] Insbesondere bevorzugt sind die Gruppen O-Z-O gemäß nachfolgender Tabelle 1:

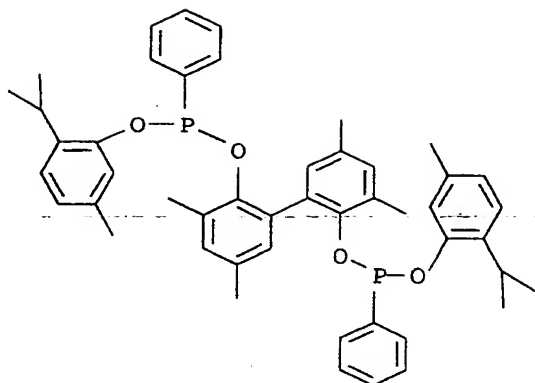
Tabelle 1

O-Z-O	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
Z1	Methyl	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z3	Methyl	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z1	Ethyl	Ethyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z3	Ethyl	Ethyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z1	n-Propyl	n-Propyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z3	n-Propyl	n-Propyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z1	t-Butyl	t-Butyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z3	t-Butyl	t-Butyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z1	Ethyl	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z3	Ethyl	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z1	n-Propyl	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z3	n-Propyl	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z1	t-Butyl	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z3	t-Butyl	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff
Z1	Methyl	Methyl	Wasserstoff	Methyl
Z3	Methyl	Methyl	Wasserstoff	Methyl
Z1	Methyl	Wasserstoff	Methyl	Methyl
Z3	Methyl	Wasserstoff	Methyl	Methyl
Z1	t-Butyl	Methyl	Methyl	Wasserstoff
Z3	t-Butyl	Methyl	Methyl	Wasserstoff
Z2	Methyl	Wasserstoff	-----	-----
Z2	Methyl	Methoxy	-----	-----

[0011] Erfindungsgemäß erhält man die Organodiphosphonite I durch

# DE 101 56 292 A 1

## Beispiel 1



### Organodiphosphonit 1a

[0022] In einem 1 l Kolben wurden 50 mmol Thymol in 150 ml Toluol vorgelegt und auf  $-15^{\circ}\text{C}$  mit einem Trockeneis/Aceton-Bad gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 50 mmol Dichlorphenylphosphin, gelöst in 15 ml Toluol, zugegeben. Innerhalb von 60 Minuten wurden nun 110 mmol Triethylamin, gelöst in 30 ml Toluol, bei einer Innentemperatur von  $-15^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Man rührte nun 1 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  nach und tropfte 25 mmol 2,2',4,4'-Tetramethylbiphenol, gelöst in 20 ml THF, bei einer Innentemperatur von  $-15^{\circ}\text{C}$  über 60 Minuten zu. Man ließ auf eine Temperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  kommen und rührte weitere 6 h bei dieser Temperatur nach. Man extrahierte die Reaktionsmischung dreimal mit je 250 ml Wasser oder filtrierte von anfallenden Triethylaminhydrochlorid ab und entfernte die flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

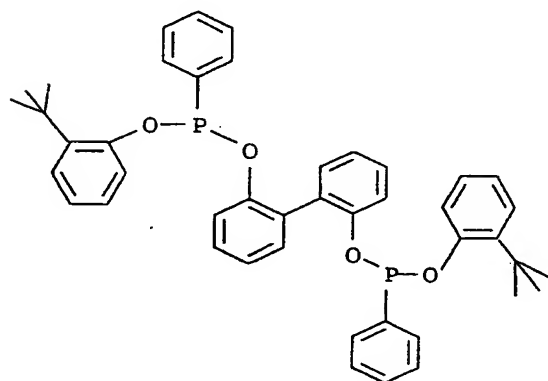
[0023] Es verblieben 16,97 g eines hochviskosen Öls.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte eine Selektivität von 73% zu Organodiphosphonit 1a.

### Vergleichsbeispiel 1

[0024] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit der Ausnahme, daß die Umsetzung bei  $20^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wurde.

[0025] Es verblieben 17,18 g eines hochviskosen Öls.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte eine Selektivität von 51% zu Organodiphosphonit 1a.

## Beispiel 2



### Organodiphosphonit 1b

[0026] In einem 1 l Kolben wurden 50 mmol ortho-t-Butylphenol in 150 ml Toluol vorgelegt und auf  $-15^{\circ}\text{C}$  mit einem Trockeneis/Aceton-Bad gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 50 mmol Dichlorphenylphosphin, gelöst in 15 ml Toluol, zugegeben. Innerhalb von 60 Minuten wurden nun 110 mmol Triethylamin, gelöst in 30 ml Toluol, bei einer Innentemperatur von  $-15^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Man rührte nun 1 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  nach und tropfte 25 mmol Biphenol, gelöst in 20 ml THF, bei einer Innentemperatur von  $-15^{\circ}\text{C}$  über 60 Minuten zu. Man ließ auf eine Temperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  kommen und rührte weitere 6 h bei dieser Temperatur nach. Man extrahierte die Reaktionsmischung dreimal mit je 250 ml Wasser oder filtrierte von anfallenden Triethylaminhydrochlorid ab und entfernte die flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

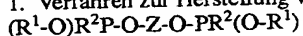
[0027] Es verblieben 15,10 g eines hochviskosen Öls.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte eine Selektivität von 80% zu Organodiphosphonit 1b.

[0028] Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren mit der Ausnahme, daß die Umsetzung bei 20°C durchgeführt wurde.

[0029] Es verblieben 14,9 g eines hochviskosen Öls. <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zeigte eine Selektivität von 57% zu Organodiphosphonit Ib.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Organodiphosphoniten I der Formel



mit

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander substituierte oder unsubstituierte Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aryl, Heteroaryl, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und

Z eine substituierte oder unsubstituierte Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Arylen, Heteroarylen, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen,

durch

a) Umsetzung von einem mol R<sup>2</sup>PCl<sub>2</sub> mit etwa einem mol R<sup>1</sup>OH in Abwesenheit einer organischen Base bei einer Temperatur im Bereich von -25°C bis 10°C,

b) Behandeln des in Schritt a) erhaltenen Produktes mit mindestens einem Basenäquivalent, bezogen auf ein mol R<sup>2</sup>PCl<sub>2</sub>, einer organischen Base unter Erhalt von (R<sup>1</sup>-O)R<sup>2</sup>PCl und eines im wesentlichen unlöslichen Salzes der organischen Base mit HCl, das durch Reaktion von R<sup>1</sup>OH mit R<sup>2</sup>PCl<sub>2</sub> gebildet wurde, bei einer Temperatur im Bereich von -25°C bis 10°C,

c) Umsetzung von (R<sup>1</sup>-O)R<sup>2</sup>PCl mit etwa einem halben mol, bezogen auf ein mol (R<sup>1</sup>-O)R<sup>2</sup>PCl, einer Verbindung HO-Z-OH, wobei man in dem Fall, in dem in Schritt b) weniger als zwei Basenäquivalente organische Base, bezogen auf ein mol R<sup>2</sup>PCl<sub>2</sub>, eingesetzt wurde, weitere organische Base in einer solchen Menge zugegeben wird, daß die Menge an organischer Base, die in den Schritten a), b) und c) eingesetzt wurde, mindestens zwei Basenäquivalente, bezogen auf ein mol R<sup>2</sup>PCl<sub>2</sub>, beträgt, bei einer Temperatur im Bereich von -25°C bis 10°C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man Schritt a) bei einer Temperatur im Bereich von -10°C und 0°C durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man Schritt b) und c) bei einer Temperatur im Bereich von -10°C und 0°C durchführt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe darstellen.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei R<sup>1</sup> für eine Phenylgruppe steht, die eine, zwei oder drei gleiche oder unterschiedliche Alkylgruppen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl trägt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei R<sup>1</sup> für 2-(i-Propyl)-Phenyl, 2-(i-Propyl)-5-Methyl-Phenyl, 2-(i-Propyl)-4-Methyl-Phenyl, 2-(t-Butyl)-Phenyl, 2-(t-Butyl)-5-Methyl-Phenyl, 2-(t-Butyl)-4-Methyl-Phenyl, 2,4-Di-(t-Butyl)-Phenyl oder 2-(t-Butyl)-5-Methyl-Phenyl steht.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei R<sup>2</sup> für eine Phenylgruppe steht, die unsubstituiert ist oder eine, zwei oder drei gleiche oder unterschiedliche Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fluor, Chlor, Trifluormethyl trägt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei R<sup>2</sup> für Phenyl, 3-Fluor-Phenyl, 4-Trifluormethyl-Phenyl, 3,5-Di-Trifluormethyl-Phenyl oder 3,5-Di-Fluor-Methyl-Phenyl steht.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**